

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298300

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 J 3/12  
C 0 8 F 14/26

識別記号

C E W

F I

C 0 8 J 3/12  
C 0 8 F 14/26

C E W Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-107834

(22) 出願日 平成9年(1997)4月24日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社  
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号  
梅田センタービル

(72) 発明者 浅野 道男

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 河原 一也

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

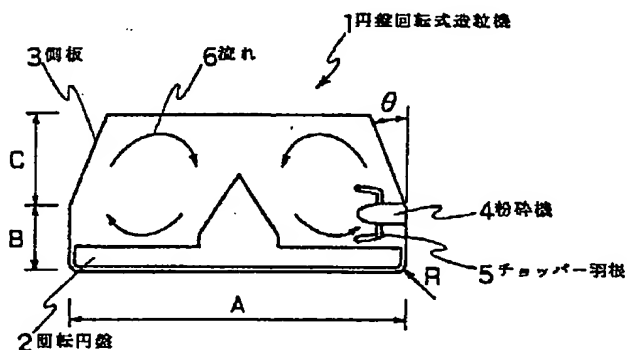
(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 見かけ密度が大きく、帯電量が少なく、粉末流動性に優れ、造粒粉末からえられる成形品の引張強度、伸びが低下せず、界面活性剤に起因する着色がなく白色度の高いフィラー入りまたはフィラーを含まない P T F E 粒状粉末およびその製法を提供する。

【解決手段】 P T F E 粉末または P T F E 粉末とフィラーとの混合粉末 1 0 0 重量部を炭素数 3 ~ 4 のポリ(オキシアルキレン)単位からなる疎水性セグメントとポリ(オキシエチレン)単位からなる親水性セグメントとを有するノニオン性界面活性剤を含有する水溶液 3 0 ~ 6 0 重量部で湿潤し、機械力を作用させて造粒する。



## 【特許請求の範囲】

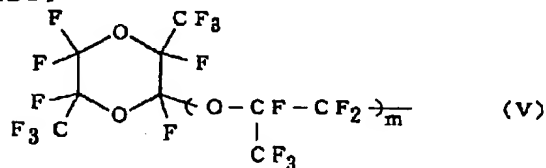
【請求項1】 ポリテトラフルオロエチレン粉末を造粒するに際し、該粉末100重量部を炭素数3～4のポリ（オキシアルキレン）単位からなる疎水性セグメントとポリ（オキシエチレン）単位からなる親水性セグメントとを有するノニオン性界面活性剤を含有する水溶液30～60重量部で湿潤し、機械力を作用させることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

【請求項2】 機械力を作用させる方法が、転動する方法である請求項1記載のポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

【請求項3】 ポリテトラフルオロエチレンが、テトラフルオロエチレン99～99.999モル%と  
 $CF_2=CF-OR_f$  (IV)

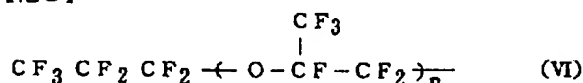
【式中、 $R_f$ は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、炭素数4～9のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基、式（V）：

【化1】



（式中、 $m$ は0または1～4の整数である）で示される有機基または式（VI）：

【化2】



（式中、 $n$ は1～4の整数である）で示される有機基を表わす]で示されるパーフルオロビニルエーテル1～0.001モル%とを共重合してえられる変性ポリテトラフルオロエチレンである請求項1または2記載のポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の製法によりえられるポリテトラフルオロエチレン粒状粉末であって、該粒状粉末の見かけ密度が0.60g/ml以上であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【請求項5】 粒状粉末の流動度が6回以上である請求項4記載のポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【請求項6】 粒状粉末中の粒子の平均粒径が400～1000μmである請求項4記載のポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【請求項7】 粒状粉末の帯電量が50V以下である請求項4記載のポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【請求項8】 白色度（Z値）が80以上の成形物を与える請求項4～7のいずれかに記載のポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

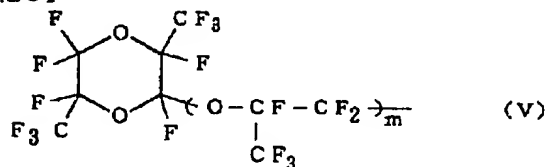
【請求項9】 ポリテトラフルオロエチレン粉末とフィラーとを造粒するに際し、該粉末とフィラーとの混合物100重量部を炭素数3～4のポリ（オキシアルキレン）単位からなる疎水性セグメントとポリ（オキシエチレン）単位からなる親水性セグメントとを有するノニオン性界面活性剤を含有する水溶液30～60重量部で湿潤し、機械力を作用させることを特徴とするフィラー入りポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

【請求項10】 機械力を作用させる方法が、転動する方法である請求項9記載のフィラー入りポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

【請求項11】 ポリテトラフルオロエチレンが、テトラフルオロエチレン99～99.999モル%と  
 $CF_2=CF-OR_f$  (IV)

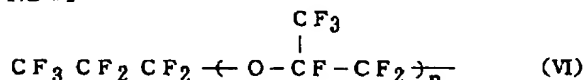
【式中、 $R_f$ は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、炭素数4～9のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基、式（V）：

【化3】



（式中、 $m$ は0または1～4の整数である）で示される有機基または式（VI）：

【化4】



（式中、 $n$ は1～4の整数である）で示される有機基を表わす]で示されるパーフルオロビニルエーテル1～0.001モル%とを共重合してえられる変性ポリテトラフルオロエチレンである請求項9または10記載のフィラー入りポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

【請求項12】 請求項9～11のいずれかに記載の製法によりえられるフィラー入りポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【請求項13】 粒状粉末の流動度が6回以上である請求項12記載のフィラー入りポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【請求項14】 粒状粉末中の粒子の平均粒径が400～1000μmである請求項12記載のフィラー入りポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【請求項15】 粒状粉末の帯電量が50V以下である請求項12記載のフィラー入りポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【請求項16】 フィラーが白色または透明のフィラーであり、かつ白色度（Z値）が80以上の成形物を与え

る請求項12～15のいずれかに記載のフィラー入りポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒状粉末およびフィラー入りPTFE粒状粉末ならびにそれらの製法に関する。これらの粒状粉末は成形材料として有用であり、高見かけ密度、低帯電量であって白色度の高い成形物を与える。

【0002】

【従来の技術】従来、PTFEの粒状粉末を製造する方法としては、有機溶剤を含む水中で攪拌する方法、温水中で攪拌する方法、少量の水で湿潤した状態で機械力を与える（転動する）方法などが知られている。これらの方法のうち、湿潤状態で転動する方法としては、たとえば有機液体を用いてスラリー化し、有機液体の沸点近くまで昇温しつつ転動する方法（特公昭45-9071号公報）などが知られる。

【0003】しかしながら、可燃性の有機液体を使用する点、人体に対して有害である点、実施のための設備コストが高くなる点などに問題がある。

【0004】一方、フィラー入りPTFE粒状粉末の製法としては、たとえば特公昭44-22619号公報に記載の有機液体の存在下に水中で攪拌する方法、特公昭44-22620号公報に記載の有機液体を用いてスラリー化しこれを転動する方法などがあるが、これらの公報に記載されている方法は、用いる有機液体が可燃性であったり、人体に対して有害であったりという問題を有し、さらに方法を具体的に実施するばあい設備コストが高価になるなどの問題がある。

【0005】一方、有機液体を用いない方法としては、たとえば特開平3-259925号公報に記載の有機液体の不存在下に水中で攪拌する方法があるが、このような水のみを用いる方法では、えられるPTFE粒状粉末の見かけ密度が大きくならないので後処理が必要となる。

【0006】また、有機液体を用いない他の方法としては、たとえば特公昭54-17782号公報に記載の所定量の揮発性非イオン性界面活性剤含有水溶液でPTFE粉末を湿潤しこれを転動する方法もあるが、この公報記載の方法では、見かけ密度が小さく流動性に優れた粒状粉末はえられず、また非イオン性界面活性剤の使用量が多く、その除去が困難であるために該界面活性剤が成形品中に残存する結果、成形品の機械的性質が低下したり、成形工程における熱により該界面活性剤が分解して成形品が着色したりする問題がある。

【0007】さらに、前記非イオン性界面活性剤に代えてイオン性界面活性剤を用いる方法も考えられるが、このような方法でえられたPTFE粒状粉末を成形するばあい、焼成工程において該イオン性界面活性剤の分解残

渣（たとえば金属塩など）が生じ、これは除去が困難であり、成形品の着色の原因となったり、成形品の機械的性質を低下させるという問題があると考えられていた。

【0008】また、PTFE粉末は帯電しやすく、造粒を行なうための混合、攪拌、転動などの操作を行なうばあいに、静電気によって50V以上の帯電が起こる。このように帯電したPTFE粉末は、成形時に、成形用金型だけでなくホッパー、フィーダーなどに静電気によって付着し、結果的に流動性を阻害する。

10 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記したような問題に鑑み鋭意検討した結果、PTFE粉末またはPTFE粉末とフィラーとの混合粉末を転動などの機械力を作用させて造粒するに際し、特定のノニオン性界面活性剤を用いることにより、前記のような問題を解決できることを見出した。

【0010】すなわち、本発明の目的は、見かけ密度が大きく、帯電量が小さく、粉末流動性に優れ、伸びなどの成形品物性が低下せず、前記のような着色がない白色度の高い成形品を与えるPTFE粒状粉末がえられ、かつ有機液体を用いる必要のない製法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、PTFE粉末またはPTFE粉末とフィラーとの混合粉末を造粒するに際し、該粉末または混合粉末100部（重量部。以下同様）を炭素数3～4のポリ（オキシアルキレン）単位からなる疎水性セグメントとポリ（オキシエチレン）単位からなる親水性セグメントとを有するノニオン性界面活性剤を含有する水溶液30～60部で湿潤し、機械力を作用させることを特徴とするPTFE粒状粉末またはフィラー入りPTFE粒状粉末の製法に関する。

【0012】また本発明は、前記製法によりえられるPTFE粒状粉末の見かけ密度が0.60g/ml以上であり、該粒状粉末の流動度が6回以上、または粒状粉末中の粒子の平均粒径が400～1000μm、帯電量が50V以下であることを特徴とするPTFE粒状粉末に関する。

【0013】

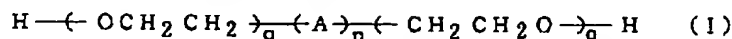
40 【発明の実施の形態】本発明の製法は、PTFE粉末またはPTFE粉末とフィラーとの混合粉末を特定のノニオン性界面活性剤を含有する水溶液で湿潤することに最大の特徴がある。

【0014】本発明において湿潤は、たとえばPTFE粉末またはPTFE粉末とフィラーとの混合粉末に界面活性剤水溶液を添加したときPTFE粉末または混合粉末が濡れ、かつ界面活性剤水溶液と分離しない状態を含む。

50 【0015】本発明においては、前記特定のノニオン性界面活性剤を用いることにより、えられるPTFE粒状

粉末は見かけ密度が大きく、帯電量が少なく、流動性に優れ、該粉末を成形してえられる成形品の引張強度および伸びが低下せず、該界面活性剤に起因する着色がなく高い白色度の成形品がえられるという効果が奏される。

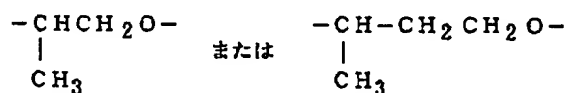
【0016】本発明で用いるノニオン性界面活性剤は、炭素数3~4のポリ(オキシアルキレン)単位からなる\*



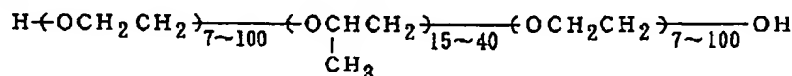
【0018】(式中、Aは

【0019】

【化6】



【0020】pは5~200の整数、qは2~400の整数である)で示されるものが好ましい。これらのうち、PETE樹脂に吸着されやすいという点からpは1※



【0023】である。

【0024】前記ノニオン性界面活性剤の添加量としては、PTFE粉末(または混合粉末)に対して0.1~5%であり、0.5~2.0%であることが好ましい。

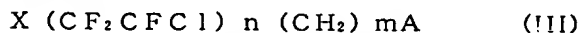
【0025】この範囲内でノニオン性界面活性剤を用いることにより、白色度が高く、帯電量が少なく、粉末流動性に優れ、見かけ密度が大きい粒状粉末がえられる。

【0026】本発明においては、界面活性剤としてアニオン性界面活性剤を特定のノニオン性界面活性剤と併用してもよい。併用するばあいにはPTFE粉末(または混合粉末)に対して0.01~5%である(併用のばあいノニオン性界面活性剤量は前記と同じ)。

【0027】アニオン性界面活性剤としては、たとえば高級脂肪酸およびその塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルリン酸エステルなど既知のものが使用できるが、とくに好ましいアニオン性界面活性剤としては高級アルコール硫酸エステル塩、たとえばラウリル硫酸ナトリウム、あるいはフルオロアルキル基またはクロロフルオロアルキル基を有する含フッ素カルボン酸系または含フッ素スルホン酸系のアニオン性界面活性剤があげられ、代表的な化合物としては、式(II)：



または式(III)：



(式中、Xは水素原子、フッ素原子または塩素原子、nは3~10の整数、mは0または1~4の整数、Aはカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらのアルカリ金属もしくはアンモニウム残基を表わす)で示される化合物があげられる。

【0028】本発明において用いるPTFE粉末は、通

\*疎水性セグメントとポリ(オキシエチレン)単位からなる親水性セグメントとを有する界面活性剤であり、たとえば、つぎの式(I)で示されるセグメント化ポリアルキレングリコール類が例示できる。

【0017】

【化5】

※5~40、qは7~100が好ましい。

【0021】これらの中でも好ましいものとしてはアミンオキシド類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類およびセグメント化ポリアルキレングリコール類であり、さらに好ましいものとしてはポリオキシエチルアミンオキシドおよび

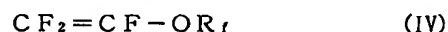
【0022】

【化7】

20 常の懸濁重合法によりえられ、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)の単独重合体、TFEとの共重合が可能な単量体とTFEとの共重合体などからなる粉末が好ましく、その粉碎後の平均粒径は200μm以下であり、50μm以下であることが好ましいが、その下限は粉碎装置や粉碎技術によって決まり、乾燥後の含水率が0~30重量%である粉末があげられる。

【0029】前記粉碎に用いる粉碎機は、たとえばハンマー・ミル、羽根つきの回転子をもった粉碎機、気流エネルギー型粉碎機、衝撃粉碎機などがあげられる。

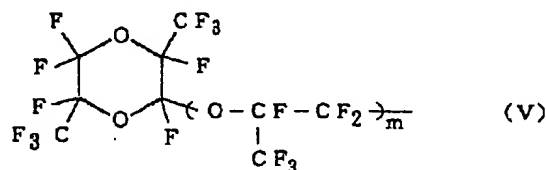
30 【0030】前記TFEと共重合が可能な単量体としては、たとえば式(IV)：



【式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、炭素数4~9のパーフルオロ(アルコシアルキル)基、式(V)：

【0031】

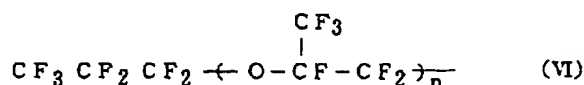
【化8】



【0032】(式中、mは0または1~4の整数である)で示される有機基または式(VI)：

【0033】

【化9】



【0034】(式中、 $n$ は1~4の整数である)で示される有機基を表わす]で示されるパーフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

【0035】前記パーフルオロアルキル基の炭素数は1~10、好ましくは1~5であり、炭素数をこの範囲内の数とすることにより熔融成形不可という性質を保持したまま、耐クリープ性に優れているという効果がえられる。

【0036】前記パーフルオロアルキル基の具体例としては、たとえばパーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシルなどがあげられるが、耐クリープ性およびモノマーコストの点からパーフルオロプロピルが好ましい。

【0037】前記TFEと共重合が可能な単量体の重合割合を1.0~0.001モル%の範囲内の割合とすることにより造粒粉末からえられる成形品の耐クリープ性を改良することができる。

【0038】前記PTFE粉末中の粒子の平均粒径を前記範囲内の粒径とすることにより、造粒してえられる粒状粉末の取扱性すなわち帯電量が少なく、粉末流動性に優れ、見かけ密度が大きく、しかも造粒粉末からえられる成形品の成形品物性に優れているという効果がえられる。

【0039】本発明においては、フィラーを含むPTFE混合粉末にも適用できる。かかるフィラーのうち、親水性フィラーのばあい、フィラーが親水性のためPTFE粉末と均一に混合しにくい、すなわち使用したフィラーの全部がPTFE粉末と混合した造粒粉末がえられないという難点がある。この現象はフィラーの分離とよばれる。

【0040】この問題に対処し、親水性フィラーをあらかじめ疎水化表面処理して、その表面活性を低下させてPTFE粉末の粒子の表面活性に近づけておいてからPTFE粉末と混合するなどの方法が採用される。

【0041】このような表面処理をするための化合物として知られているものには、(a)アミノ官能基を有するシランおよび/または可溶性シリコン(特開昭51-548号公報、特開昭51-549号公報、特開平4-218534号公報)、(b)炭素数12~20のモノカルボン酸炭化水素(特公昭48-37576号公報)、(c)脂肪族カルボン酸のクロム錯化合物(特公昭48-37576号公報)、(d)シリコン(特開昭53-139660号公報)などがあり、また(e)親水性フィラーをPTFEそのもので被覆する方法(特開昭51-121417号公報)も知られている。

【0042】前記した親水性フィラーの表面処理をするためのより具体的な化合物としては、たとえば $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、 $m$ -または $p$ -アミノフェニルトリ

エトキシシラン( $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン( $\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、 $N$ -( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、 $N$ -( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ )などのアミノシランカップリング剤などがあげられる。また、これらの化合物以外に、たとえばフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $p$ -クロロフェニルトリメトキシシラン、 $p$ -ブロモメチルフェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルシランジオールなどの有機シラン化合物があげられる。

【0043】なお、フィラーが撥水性を有しているばあいは、そのまま用いることができる。

【0044】前記フィラーとしては、たとえばガラス繊維粉末、グラファイト粉末、青銅粉末、金粉末、銀粉末、銅粉末、ステンレス鋼粉末、ステンレス鋼繊維粉末、ニッケル粉末、ニッケル繊維粉末などの金属繊維粉末または金属粉末、二硫化モリブデン粉末、フッ化雲母粉末、コークス粉末、カーボン繊維粉末、チッ化ホウ素粉末、カーボンブラックなどの無機系繊維粉末または無機系粉末、ポリオキシベンゾイルポリエステルなどの芳香族系耐熱樹脂粉末、ポリイミド粉末、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(PFA)粉末、ポリフェニレンサルファイド粉末などの有機系粉末などの1種または2種以上のフィラーがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】2種以上のフィラーを用いるばあい、たとえばガラス繊維粉末とグラファイト粉末、ガラス繊維粉末と二硫化モリブデン粉末、青銅粉末と二硫化モリブデン粉末、青銅粉末とカーボン繊維粉末、グラファイト粉末とコークス粉末、グラファイト粉末と芳香族系耐熱樹脂粉末、カーボン繊維粉末と芳香族系耐熱樹脂粉末などの組合せが好ましく、これらのフィラーの混合方法は湿式法でも乾式法でもよい。

【0046】前記フィラーの平均粒径または平均繊維長としては、10~1000 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0047】前記PTFE粉末とフィラーとの混合割合としては、PTFE粉末100部に対して、前記フィラー2.5~100部であることが好ましく、5~80部であることがさらに好ましい。

【0048】本発明によれば、えられる成形品のPTFE部分の白色度(Z値)は従来になく高く、80以上、特に95以上を達成できる。したがって、フィラーとして白色または透明のものを用いるときは、白色度(Z値)の高いフィラー入りPTFE成形品がえられる。白色または透明フィラーとしては、たとえばガラス繊維、

10

20

30

40

50

酸化チタン粉末、チッ化ホウ素粉末などがあげられる。

【0049】以下、本発明の製法を具体的にPTFE粉末の単独使用の形態に基づいて説明するが、フィラーとの混合粉末についても、実質的に同様の方法で実施できる。

【0050】本発明において機械力を作用させる方法としては、たとえば転動する方法、攪拌する方法などがある。

【0051】本明細書において転動とは、PTFE粒子の粒子同士がお互いに摩擦し合いながら、または該粒子が造粒機内の壁面と接触しながら回転し動き回することをいう。PTFE粉末を転動して造粒するために用いる造粒機としては、たとえば円盤回転式造粒機、V型ブレンダー、C型ブレンダー、傾斜円盤および側面回転式造粒機などがあげられる。

【0052】図1および図2は、本発明の製法において用いることのできる円盤回転式造粒機を説明するための断面の模式図である。

【0053】図1において、1は円盤回転式造粒機であり、回転円盤2と側板3とチョッパー羽根5を有する粉碎机4とからなる。側板3は回転円盤2に垂直な部分Bと内側に角度 $\theta$ で傾斜したコーン部Cからなる。Aは底部の直径である。これらの構成をバランスよく設計することにより、PTFE粉末の流れ6をスムーズにすることができる。このような造粒機として、たとえば深江工業(株)製ハイスピードミキサーFS-10型が知られている。

【0054】粉碎机4の位置と大きさは、前記PTFE粉末との混合、転動、造粒に大きく影響し、そのチョッパー羽根5の位置は、回転円盤2と接近状態で2~3mの距離にあり、ベッセルに沿って分散された粉末はすべてチョッパー羽根5にあたって造粒の際に発生するだま(塊)を粉碎できるようになっている。

【0055】また、液体を注入して造粒するばあいの造粒後の粉末の粒径は粉碎机4の回転数によって定まるため、インバーターを使用して無段変速になっている。

【0056】回転円盤2の回転数は定速回転でも問題はなく、図2のように粉末の流れ6がもっともよい状態になるように適切な回転数にすればよい。

(A) PTFE粉末

100部

(B) 特定のノニオン性界面活性剤水溶液(濃度0.3~8%)

30~60部

この条件は、造粒粉末の流動性の点で有利である。 ※ 【0066】より好ましくは、

(A1) PTFE粉末

100部

(B1) 前記式(1)で示されるノニオン性界面活性剤水溶液(1.0~4%)

40~50部

この条件は、造粒粉末の見かけ密度、粒度分布、白色度の点で優れている。

【0067】フィラー入りPTFE粒状粉末のばあいには、つぎのような粉末物性や成形品物性を有している。

\* 【0057】なお、図2において、1~6は前記と同じであり、7はPTFE粉末を示す。

【0058】回転円盤2の周速は、前記粉末の種類によって異なるが、およそ5~10m/秒が適当である。

【0059】本発明のPTFE粒状粉末の製法としては、たとえばつぎのような製法があげられる。

【0060】前記円盤回転式造粒機(内容量10リットル)にPTFE粉末1000gを仕込み、回転円盤を600~800rpm、粉碎机を4000W~4600rpmで回転させながら、5~10分かけて均一に混合する。

【0061】つぎに、前記回転数を保持した状態で、0.3~1重量%の特定のノニオン性界面活性剤の水溶液400~1500mlを2~5分かけて添加し、さらに0.5~3分間かけて該水溶液をなじませる。

【0062】つぎに、前記円盤の回転数を50~800rpm、粉碎机の回転数を50~200rpmとし、さらにジャケットをスチーム加熱することにより10~30分かけて内容物を70~75℃の範囲内の温度まで加熱し、0~20分間転動して、造粒する。このように造粒することにより、粒状粉末の見かけ密度が大きくなり、該粉末中の粒子の形状が球形となる。

【0063】つぎに、内容物を取り出して、電気炉内において165℃で16時間乾燥し、本発明のPTFE粒状粉末をうる。

【0064】このような製法では、たとえばつぎのような粉末物性や成形品物性を有している粒状粉末がえられる。

見かけ密度: 0.60g/ml以上

流動度: 6~8回

平均粒径: 400~1000 $\mu$ m

引張強度: 100~400kgf/cm<sup>2</sup>

伸び: 100~500%

帯電量: 50V以下

白色度(Z値): 80以上

【0065】本発明のPTFE粒状粉末の製法における条件としては、たとえばつぎのようなものがあげられる。

見かけ密度: 0.60g/ml以上

流動度: 6~8回

平均粒径: 400~1000 $\mu$ m

引張強度: 100~400kgf/cm<sup>2</sup>

伸び: 100~500%

帯電量: 50V以下 (ガラス繊維使用のばあい)

白色度 (Z値): 80以上 (ガラス繊維など白色または透明フィラーのばあい)

\*

(A) PTFE粉末

100部

(C) フィラー

5~40部

(B) 特定のノニオン性界面活性剤水溶液 (濃度0.3~8%)

30~60部

この条件は、造粒粉末の流動性の点で有利である。

※ ※【0069】より好ましくは、

(A1) PTFE粉末

100部

(C1) ガラス繊維粉末またはカーボン繊維粉末

10~30部

(B1) 前記式 (I) のノニオン性界面活性剤水溶液 (濃度1.0~4%)

40~50部

この条件は、造粒粉末の見かけ密度、粒度分布、白色度の点で優れている。

【0070】

【実施例】つぎに、本発明を実験例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【0071】実験例1および2

内容量6リットルの傾斜円盤および側面回転式造粒機としての日本アイリッヒ社製アイリッヒ逆流式高速混合機RO2型 (底盤が水平面となす角度30度) にPTFE粉末 (ダイキン工業 (株) 製ポリフロンM-111、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 0.1モル%が共重合されている変性PTFE、粉碎後の平均粒径25 $\mu$ m) 1200gを仕込み、つぎにノニオン性界面活性剤であるプロノン#208 (日本油脂 (株) 製のポリ (オキシプロピレン-オキシエチレン) セグメント化グリコール) を表1に示す濃度で含む水溶液を480g添加し、前記回転数を保持しながら、5分かけて界面活性剤水溶液をなじませた。

【0072】つぎに、側面の回転数を1000rpm、アジテーターの回転数を450rpmに保持し、ジャケットをスチーム加熱することにより20分かけて内容物を70℃まで加熱し、造粒した。

【0073】つぎに、内容物を取り出して、電気炉内において165℃で16時間乾燥し、PTFE粒状粉末をえ、この重量 (以下、「得量」という) を測定したのち、つぎの試験を行なった。なお、収率についてはつぎのように算出した。

【0074】収率: 造粒機に投入したPTFE粉末に対する得量の割合を重量百分率で示した。

【0075】見かけ密度: JIS K 6891-5, 3に準じて測定した。

【0076】流動度: 特開平3-259925号公報記載の方法に準じて測定した。

【0077】すなわち、測定装置としては、図3 (特開平3-259925号公報記載の第3図に対応) に示されるごとく支持台42に中心線を一致させて支持した上

\*【0068】本発明のフィラー入りPTFE粒状粉末の製法における条件としては、たとえばつぎのようなものがあげられる。

20

下のホッパー31および32を用いる。上部ホッパー31は、入口33の直径74mm、出口34の直径12mm、入口33から出口34までの高さ123mmで、出口34に仕切板35があり、これによって中の粉末を保持したり落したりすることが適宜できる。下部ホッパー32は入口36の直径76mm、出口37の直径12mm、入口36から出口37までの高さ120mmで、上部ホッパーと同様出口37に仕切板38が設けられている。上部ホッパーと下部ホッパーとの距離は各仕切板の間が15cmとなるように調節されている。なお図3中39および40はそれぞれ各ホッパーの出口カバーであり、41は落下した粉末の受器である。

【0078】流動度の測定は被測定粉末約200gを23.5~24.5℃に調温した室内に4時間以上放置し、10メッシュ (目の開き1680ミクロン) でふるったのち、同温度で行なわれる。

30

【0079】(I) まず、容量30ccのコップに丁度1杯の被測定粉末を上部ホッパー31へ入れたのち、ただちに仕切板35を引抜いて粉末を下部ホッパーへ落す。落ちないときは針金でつついて落す。粉末が下部ホッパー32に完全に落ちてから15 $\pm$ 2秒間放置したのち下部ホッパーの仕切板38を引抜いて粉末が出口37から流れ落ちるかどうかを観察し、このとき8秒以内に全部流れ落ちたばあいを落ちたものと判定する。

40

【0080】(II) 以上と同じ測定を3回くり返して落ちるかどうかをみ、3回のうち2回以上流れ落ちたばあいは流動性「良」と判定し、1回も落ちないばあいは流動性「不良」と判定する。3回のうち1回だけ流れ落ちたばあいは、さらに2回同じ測定を行ない、その2回とも落ちたばあいは結局その粉末の流動性は「良」と判定し、それ以外のばあいは流動性「不良」と判定する。

【0081】(III) 以上の測定で流動性「良」と判定された粉末については、つぎの同じ容量30ccのコップ2杯の粉末を上部ホッパーへ入れて前述したところと同様にして測定を行ない、結果が流動性「良」とでたときは順次粉末の杯数を増加してゆき、「不良」となるまで続け、最高8杯まで測定する。各測定の際には、前

50

回の測定で下部ホッパーから流出した粉末を再使用してもよい。

【0082】(IV) 以上の測定でPTFE粉末は使用量が多いほど流れ落ちにくくなる。

【0083】そこで流動性「不良」となったときの杯数から1を引いた数をもってその粉末の「流動度」と定める。

【0084】粒状粉末の平均粒径および粒度分布：上から順に10、20、32、48および60メッシュ（インチメッシュ）の標準ふるいを重ね、10メッシュふるい上にPTFE粒状粉末をのせ、ふるいを振動させて下方へ順次細かいPTFE粒状粉末粒子を落下させ、各ふるい上に残留したPTFE粒状粉末の割合を%で求めたのち、対数確率紙上に各ふるいの目の開き（横軸）に対して残留割合の累積パーセント（縦軸）を目盛り、これらの点を直線で結び、この直線上で割合が50%となる粒径を求め、この値を平均粒径とする。また、10メッシュ、20メッシュ、32メッシュ、48メッシュおよび60メッシュのふるいにそれぞれ残存する粒状粉末の重量%を粒度分布とする。

【0085】引張強度（以下、TSともいう）および伸び（以下、ELともいう）：内径100mmの金型に25gの粉末を充填し、約30秒間かけて最終圧力が約300kg/cm<sup>2</sup>となるまで徐々に圧力を加え、さらに2分間その圧力に保ち予備成形体をつくる。金型から予備成形体を取り出し、365℃に保持してある電気炉へこの予備成形体を入れ、3時間焼成後、取り出して焼成体をうる。この焼成体からJISダンベル3号で試験片を打ち抜き、JIS K 6891-58に準拠して、総荷重500kgのオートグラフを用い、引張速度20mm/分で引張り、破断時の応力と伸びを測定する。

【0086】帯電量：Ion systems, Inc. 製ハンディ静電測定器SFM775を用いて測定する。

【0087】Z値（白色度）：造粒粉末200gを、直径50mmの金型に充填し、成形圧力300kg/cm<sup>2</sup>で5分間保持し、えられた予備成形品（直径約50mm、厚さ50mm）を室温から50℃/hrの昇温速度で365℃まで昇温し、365℃で5.5時間保持した後、50℃/hrで冷却した成形品を、端から約25mm（中心部分）のところで、旋盤で横割りし、切り出した部分の中心部のZ値を国際照明委員会の定めるXYZ系のZ値測定法に基づいて測定した。

【0088】結果を表1に示す。

【0089】実験例3および4

実験例1において、PTFE粉末に代えてPTFE粉末（フロンM-111）1080gとアミノシランカップリング剤で表面処理されたガラス繊維（日本電気硝子（株）製のEPG40M-10A。平均粒径12μm、平均繊維長80μm）120gの混合粉末を用いたほかは実験例1と同様の方法によりフィラー入りPTFE粒状粉末をえ、得量を測定したのち、実験例1と同様にして試験を行なった。結果を表1に示す。なお、Z値測定における成形圧力は500kg/cm<sup>2</sup>とした。

【0090】実験例5

内容量10リットルの円盤回転式造粒機（深江工業（株）製ハイスピードミキサーFS-10型）にPTFE粉末（ダイキン工業（株）製ポリフロンM-111）1000gを仕込み、つぎに前記回転円盤および粉碎機を前記それぞれの回転数で回転させながら、表1に示す濃度のプロノン#208水溶液480gを30秒かけて添加し、さらに5分かけてこの界面活性剤水溶液をPTFE粉末になじませた。

【0091】つぎに、前記回転円盤を200rpm、粉碎機を50rpmの回転速度で回転させながら、円盤回転式造粒機のジャケットをスチーム加熱することにより、20分かけて内容物の温度を70℃付近まで加熱し、造粒する。

【0092】つぎに、内容物を取り出し、電気炉内において165℃で16時間乾燥してPTFE粒状粉末をえ、実験例1と同様の試験を行なった。結果を表1に示す。

【0093】

【表1】



表 1

		実 験 例				
		1	2	3	4	5
フィラーの種類		なし	なし	ガラス繊維粉末	ガラス繊維粉末	なし
界面活性剤	種類	プロノン#208	プロノン#208	プロノン#208	プロノン#208	プロノン#208
	水溶液中の濃度(重量%)	4	8	4	8	4
見かけ密度(g/ml)		0.85	0.83	0.881	0.880	0.83
流動度(回)		8	8	8	8	8
粒度分布(重量%)	10 $\phi$ n	1.8	0.0	1.0	1.5	2.4
	20 $\phi$ n	32.6	7.4	18.6	16.9	30.2
	32 $\phi$ n	32.8	63.4	38.0	35.7	55.2
	48 $\phi$ n	24.8	27.8	30.2	30.3	10.9
	60 $\phi$ n	5.0	0.8	5.2	5.9	0.6
	60pass	3.0	0.4	7.1	9.7	0.6
PTFE粉末の造粒後の平均粒径( $\mu$ m)		650	580	570	540	740
得量(g)		1185	1190	1185	1180	920
収率(%)		98.8	99.2	98.8	98.3	92.0
TS(kgf/cm <sup>2</sup> )		383	381	226	228	363
EL(%)		325	323	314	316	310
白色度(Z値)		111.0	111.1	95.2	94.1	111.0
帯電量(V)		3	0	2	0	3

【0094】表1の結果から明らかなように、特定のノニオン性界面活性剤を用いてえられた(フィラー入り)PTFE粒状粉末は、見かけ密度が大きく、帯電量が少なく、流動性に優れ、引張強度や伸びが低下せず、該界面活性剤に起因する着色がなく白色度の高い成形品を提供できる。また、機械力を作用させる手段として円盤回転式造粒機、特に傾斜円盤および側面回転式造粒機を用いることにより粗大粒子の少ない造粒粉末がえられる。

【0095】

【発明の効果】本発明のPTFE粒状粉末は見かけ密度が大きく、帯電量が少なく、粉末流動性に優れ、造粒粉末からえられる成形品は、引張強度、伸びが低下せず、界面活性剤に起因する着色がなく白色度(Z値)が高い。

【0096】また、本発明の製法は、前記のような優れ

た物性を有するPTFE粒状粉末を提供できるとともに、有機液体を用いる必要がないので火災などの危険がなくしかも粒状粉末が安価にえられる製法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製法において用いる円盤回転式造粒機を説明するための断面の模式図である。

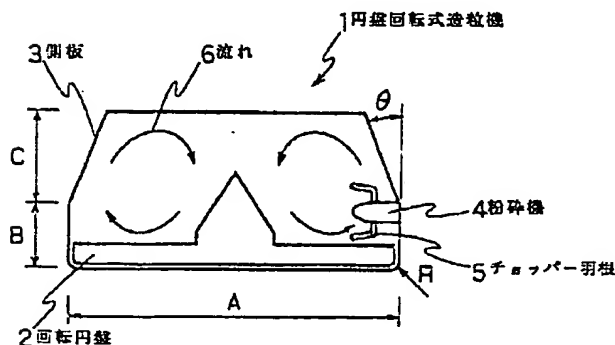
【図2】本発明の製法において用いる円盤回転式造粒機を説明するための断面の模式図である。

【図3】本発明において粒状粉末の流動性を調べるために用いた装置の概略説明図である。

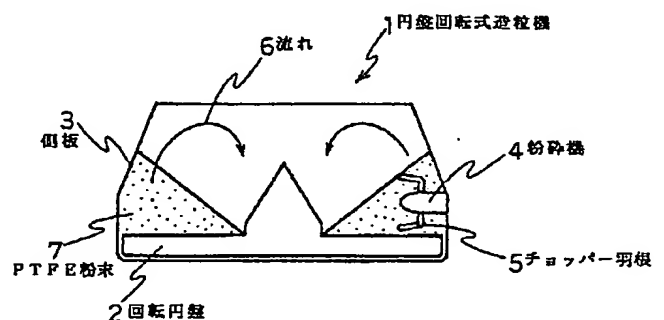
【符号の説明】

- 1 円盤回転式造粒機
- 2 回転円盤
- 7 PTFE粉末

【図1】



【図2】



【図3】

